

# Oscilações de Modo Misto e Caos na Eletro-oxidação de Ácido Fórmico

Loriz Sallum (IC), Raphael Nagao (PG), Hamilton Varela\* (PQ)

\*varela@iqsc.usp.br

Instituto de Química de São Carlos, USP, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brasil

Palavras Chave: oscilações, instabilidades, ácido fórmico.

## Introdução

Instabilidades dinâmicas presentes durante a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas têm sido bastante estudadas no âmbito da formação espontânea de padrões auto-organizados espaço-temporais<sup>[1]</sup>. Sob este ponto de vista, a eletro-oxidação de ácido fórmico (EAF) tem sido utilizada como um sistema modelo ideal tanto para o entendimento do mecanismo reacional em eletrocatalise quanto no estudo da cinética complexa presente na forma de oscilações em dinâmica não-linear<sup>[2]</sup>. Neste trabalho, oscilações de potencial foram monitoradas em diversas correntes aplicadas, observando-se a transição de oscilações *quasi*-harmônicas para a formação de oscilações de modo misto e caos o que reflete o nascimento de um grau de liberdade adicional no espaço de fase.

## Resultados e Discussão

Séries temporais obtidas em regime galvanostático são mostradas na Figura 1. O comportamento oscilatório precede o estado estacionário *via* bifurcação de Hopf subcrítica, caracterizada pelo nascimento explosivo das oscilações, permanecendo estável por tempos maiores que 900 segundos. De maneira geral, nota-se uma tendência da diminuição da estabilidade do ciclo limite com o aumento da corrente aplicada, promovendo o nascimento espontâneo de pelo menos um grau de liberdade adicional no sistema. Este aumento dimensional no espaço de fase está relacionado com o aparecimento de oscilações de modo misto e caos em altas correntes, Fig. 1 (a) e (b). Apesar da resposta transiente, observam-se modulações de baixa amplitude seguida de transições agudas do estado passivo/ativo, promovendo a reativação superficial e, conseqüentemente, a diminuição do potencial. Neste ponto, inicia-se o processo de adsorção dissociativa do ácido fórmico o que gera monóxido de carbono e formato que bloqueiam a reação de fundo e apenas são oxidados em altos potenciais onde há a formação de espécies oxigenadas, fechando-se o ciclo. A destruição das oscilações acontece em correntes superiores a 1,25 mA cm<sup>-2</sup> pela colisão do ciclo limite e o estado estacionário referente ao desprendimento de oxigênio, realçando o cenário homoclínico. Simulações numéricas considerando um modelo genérico indicam que o atraso difusional do

33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

reagente à superfície é o responsável direto para a criação do grau de liberdade no sistema.

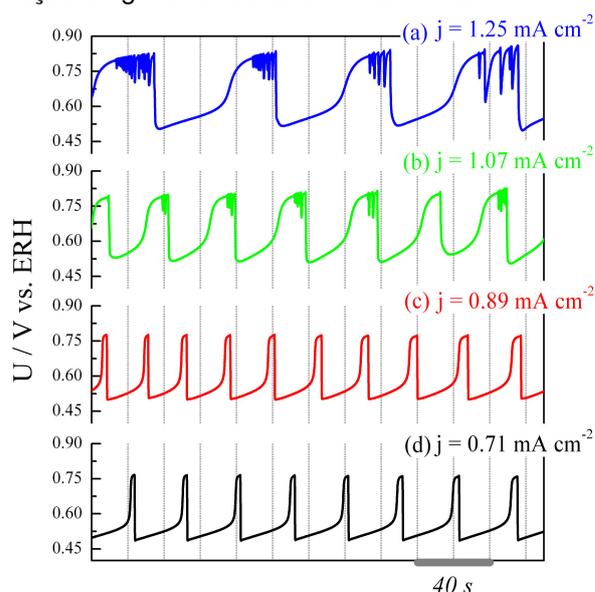


Figura 1. Oscilações de potencial sob diferentes correntes aplicadas em (a) 1,25, (b) 1,07, (c) 0,89 e (d) 0,71 mA cm<sup>-2</sup>. Eletrólito: [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,1 mol L<sup>-1</sup> e [HCOOH] = 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

## Conclusões

Dinâmica complexa incluindo oscilações de modo misto e caos foi observada durante a EAF sobre platina policristalina em regime galvanostático. Nota-se que o aumento da corrente aplicada promove a transição do comportamento periódico para o aparecimento de uma concatenação de estados no período oscilatório, o que indica o nascimento de pelo menos um grau de liberdade adicional no sistema. Simulações numéricas para um modelo genérico evidenciam o atraso difusional não-linear do reagente à superfície metálica como responsável do aumento da dimensão no espaço de fase.

## Agradecimentos

À FAPESP pelo apoio financeiro. R.N. 09/00153-6 e H.V. 09/07629-6.

<sup>1</sup> Krischer, K. "Nonlinear Dynamics in Electrochemical Systems", in: Kolb D.M., Alkire R.C. (Eds.): *Advances in Electrochemical Sciences and Engineering*, Weinheim: Wiley/VCH, vol. 8, 2003.

<sup>2</sup> Chen, S.; Noles, T.; Schell, M. *J.Phys. Chem. A* **2000**, 104, 6791.